

## ТЕРМОЛИНЗОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА НИТРОЗО–НАФТОЛАМИ

М.А.Проскурнин, А.П.Смирнова, В.А.Филичкина\*, В.Б.Ивлева  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет  
119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3  
michael@analyt.chem.msu.ru

\*Орловский коммерческий институт  
302000, Орёл, ул. Октябрьская, 12

Поступила в редакцию 5 ноября 2002 г.

Предложены методики термолинзового определения кобальта с использованием нитрозо-нафтолов. Разработанные методики очистки реагентов и статистический контроль за величиной и флуктуациями контрольного опыта позволили достичь в условиях проведения реакции пределов обнаружения в экстракционном варианте  $1 \cdot 10^{-10}$  моль/л (20 пг/мл) и  $6 \cdot 10^{-11}$  моль/л (4 пг/мл) для 1-нитрозо-2-нафтола и 2-нитрозо-1-нафтола соответственно. Предел обнаружения кобальта 2-нитрозо-1-нафтолом в водной среде в присутствии Тритона X-100 составляет  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л (300 пг/мл). Разработанные методики применены для определения кобальта в высокочистых воде, теллуре и кадмии.

**Проскурнин Михаил Алексеевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник, руководитель группы термооптической спектроскопии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ.

**Область научных интересов:** методы лазерной термооптической и фототермической спектроскопии, моделирование термооптических эффектов, комплексообразование переходных металлов в растворах, анализ следов, математическая обработка результатов анализа, методы проточного анализа, хроматографии и капиллярного электрофореза, сорбция, экстракция.

Автор 100 опубликованных работ.

**Смирнова Аделина Петровна** – аспирант III года химического факультета МГУ.

**Область научных интересов:** термолинзовая спектрометрия, методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, экстракция, кинетические методы.

Автор 9 опубликованных работ.

**Филичкина Вера Александровна** – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой аналитической химии Орловского коммерческого института.

**Область научных интересов:** химический анализ и технология продуктов общественного питания, анализ следов, хроматографические методы анализа, методы термооптической спектроскопии, комплексообразование переходных металлов в растворах.

Автор 30 научных и учебно-методических публикаций.

**Ивлева Вера Борисовна** – студентка химического факультета МГУ.

**Область научных интересов:** термолинзовая спектрометрия, методы молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Автор 3 опубликованных работ.

Метод термолинзовой спектрометрии (ТЛС) наиболее распространен в аналитической практике среди термооптических методов, так как он обладает высокой инструментальной чувствительностью, гибкостью (термолинзовый детектор применяется при анализе веществ в любом агрегатном состоянии, в проточных методах анализа и хроматографии и т.д.), возможностью анализа малых объемов и характеризуется относительной простотой аппаратуры [1–3]. Применение термолинзовой спектрометрии позволяет увеличить чувствительность большинства спектрофотометрических методик на два-три порядка [2, 4].

В процессе разработки методик термолинзового определения различных соединений возникает проблема подбора оптимальных реакционных сред: с одной стороны, обладающих наиболее выгодными характеристиками с точки зрения чувствительности термолинзового эффекта и, с другой стороны, соответствующих разработанным ранее спектрофотометрическим методикам. В силу того, что наиболее сильный термолинзовый эффект достигается в неполярных и малополярных органических растворителях, не смешивающихся с водой [1–3], наиболее очевидным вариантом разработки термолинзовых методов определения является использование экстракционно-спектрофотометрических методик. С другой стороны, эффект увеличения чувствительности термолинзовых измерений в водной среде в присутствии коллоидных растворов [5–8] позволяет использовать их для повышения чувствительности термолинзовых измерений в водных растворах и упрощения методик по сравнению с их экстракционными прототипами.

Настоящая работа посвящена исследованию

возможности использования экстракционных методик и неионогенных поверхностно-активных веществ (**НПАВ**) в термолинзовом определении кобальта нитрозоафтолами. Данная реакция выбрана в качестве модельной, так как она обеспечивает высокую чувствительность (на уровне  $n \cdot 10^{-7}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  моль/л) и селективность (комплексы  $\text{Co(III)}$  инертны, а нитрозоафтолаты других металлов разрушаются под действием кислот) спектрофотометрического определения кобальта [9–11].

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Использовали двухлазерный параллельно-лучевой термолинзовый спектрометр с одноканальной системой регистрации [12, 13]. Термолинза индуцировалась  $\text{Ar}^+$  лазером (Innova 90–6, Coherent, США;  $\lambda_e = 488,0$  и  $514,5$  нм; максимальная мощность излучения 450 мВт); зондирующий He–Ne лазер (SP 106–1, Spectra Physics, США; мощность 10 мВт;  $\lambda_p = 632,8$  нм); минимальное относительное стандартное отклонение измерений на спектрометре 0,01–0,02 [12]. Термолинзовый сигнал измеряли в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. Для измерений pH использовали универсальный иономер ЭВ-74; точность измерения  $\text{pH} \pm 0,05$ . Результаты анализа образцов особо чистой воды получены на приборе SpectrAA–40 (Varian, США) с использованием электротермического графитового атомизатора GTA–96.

**Обработка результатов измерений.** Термолинзовые измерения представляют собой последовательность циклов включения-выключения индуцирующего лазера, дающую серию сигналов, вычисленных из уравнения

$$\vartheta = \frac{I_{\text{выкл}} - I_{\text{вкл}}}{I_{\text{вкл}}}, \quad (1)$$

где  $I_{\text{выкл}}$  и  $I_{\text{вкл}}$  – интенсивности в центре зондирующего луча без термолинзы и развившейся термолинзы соответственно. Пересчет сигнала  $J$  в оптическую плотность  $A$  осуществляется с использованием уравнения

$$\vartheta = 1 - \frac{\theta}{2} \arctg \left( \frac{2mV}{1+2m+V^2} \right) - 1, \quad (2)$$

где  $V$  – расстояние между перетяжкой зондирующего луча и кюветой с образцом;  $m$  – отношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в образце. Величина аналитического сигнала  $q$  термолинзы определяется как

$$\theta = 2,303 E_0 P_e A = EA, \quad (3)$$

где  $E$  – фактор чувствительности термооптических измерений (увеличение чувствительности по сравнению с традиционной спектрофотометрией);  $P_e$  – мощность лазерного излучения с длиной волны  $\lambda_e$ , индуцирующего термолинзу;  $A$  – оптическая плотность [2, 4]. Теоретическое значение фактора увеличения чувствительности в используемых средах, нормированное на лазерную мощность, рассчитывают как

$$E_0 = - \frac{dn/dT}{k\lambda_e}, \quad (4)$$

где  $dn/dT$  – температурный градиент показателя преломления;  $k$  – коэффициент теплопроводности среды. Экспериментальное значение факторов  $E_0$  и  $E$  определяли из соотношения коэффициентов чувствительности спектрофотометрических и термолинзовых градуировочных кривых.

**Реагенты и растворители.** В качестве реагентов и растворителей в работе использовали: бидистиллированную деионизованную воду (установка очистки воды Milli-Q, Millipore, Франция; омическое сопротивление не ниже 18 МОм; содержание органических примесей не более 5 нг/мл, содержание металлов, %:  $\text{Cu} < 5 \cdot 10^{-9}$ ;  $\text{Fe} < 2 \cdot 10^{-9}$ ;  $\text{Co} < 2 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{Ni} < 7 \cdot 10^{-9}$ ); Тритон X-100 (Sigma, Molecular Biology Product, США), 100 %; Brij-35, х.ч., 20% раствор; хлороформ ч.д.а., для спектроскопии; толуол ос.ч.; кобальт азотнокислый,  $1,7 \cdot 10^{-2}$  М водный раствор; гидроксид натрия ос.ч., 2 М водный раствор; соляную кислоту ос.ч.; фосфатный буферный раствор, pH 8; оксид алюминия по Брокману II, нейтральный. Рабочие растворы кобальта получали разбавлением исходного, приготовленного растворением точной навески металлического кобальта ос.ч. в рассчитанном объеме концентрированной азотной кислоты квалификации ос.ч. 1-Нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол очищали по методике [14] из раствора гидрокарбоната натрия, затем дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана и хлороформа соответственно.

Предварительно синтезированные нитрозоафтолаты кобальта(III) готовили согласно методике [15]. Навеску (0,5 г)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 200 мл воды с 5 мл  $\text{HCl}$  ( $\gamma = 1,17$ ) и нагревали до  $70^\circ\text{C}$ . Медленно приливали 100 мл 2% реагента, помешивая стеклянной палочкой. Затем раствор слегка нагревали и скоагулировавший осадок нитрозо-афтолата кобальта отфильтровывали на воронке Бюхнера. Полученные комплексы очищали от избытка реагента, экстрагируя последний 2М раствором гидроксида калия из хлороформного раствора полученного комплекса. Вы-

ход продукта 100% (75% после очистки от избытка реагента).

### **Методики**

**Методика 1. Предварительная очистка реагента.** В делительную воронку объемом 50 мл помещают 5 мл 2М NaOH, 60 мкл водного раствора 2-нитрозо-1-нафтола или 50 мкл раствора 1-нитрозо-2-нафтола с концентрацией 0,03 М и 5 мл хлороформа или толуола. Экстракцию проводят в течение 1–2 мин. После полного расслоения фаз органическую фазу удаляют. К очищенному щелочному раствору реагента прибавляют 3,5 мл HCl (1:4) и 5 мл фосфатного буферного раствора (рН 6,9). Этот раствор используют для дальнейшего определения кобальта.

**Методика 2. Спектрофотометрическое определение кобальта.** В ряд делительных воронок емкостью 50 мл, содержащих исследуемый раствор кобальта, добавляют 5 мл фосфатного буферного раствора (рН 6,9), необходимое количество водного раствора соответствующего реагента с концентрацией 0,03 моль/л (60 мкл раствора 2-нитрозо-1-нафтола или 50 мкл раствора 1-нитрозо-2-нафтола). Экстракцию проводят 10 мл хлороформа или толуола в течение 10 мин. Органическую фазу промывают последовательно: 20 мл HCl (1 : 4), 20 мл дистиллированной воды и двумя порциями 2М NaOH по 5 мл, затем фотометрируют при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения (табл. 1) или при 514,5 нм (для соответствия условиям термолинзовых измерений).

**Методика 3. Экстракционная очистка контрольного опыта перед термолинзовыми измерениями.** Проводят предварительную очистку реагента по методике 1. Раствор реагента (20 мл) переносят в делительные воронки на 50 мл, прибавляют 10 мл толуола или хлороформа и экстрагируют образующийся комплекс в течение 20 мин. Затем органическую фазу промывают последовательно: 20 мл HCl (1:4), 20 мл бидистиллированной деионизованной воды, 5 мл 2М NaOH, 10 мл воды и 5 мл 2М NaOH. После вторичной обработки экстракта щелочью содержимое воронки оставляют до полного разделения фаз (40 мин для хлороформа и 10 мин для толуола). Органическую фазу переносят в кювету и измеряют термолинзовый сигнал контрольного опыта при 514,5 нм.

**Методика 4. Адсорбционная очистка контрольного опыта перед термолинзовыми измерениями.** Проводят предварительную очистку реагента по методике 1. Раствор реагента (20 мл) переносят в делительные воронки на 50 мл, прибавляют 10 мл толуола или хлороформа и экстрагируют комплекс в течение 20 мин. После про-

мывания хлороформного экстракта соляной кислотой (1:4, 20 мл) и бидистиллированной деионизованной водой (20 мл) в делительную воронку на 50 мл помещают 1–1,5 г  $Al_2O_3$  (нейтральный II, по Брокману), после чего воронку несколько раз энергично встряхивают. Спустя несколько минут органическую фазу отделяют и центрифугируют в течение 2 мин (1000 об/мин), переносят в кювету и измеряют термолинзовый сигнал контрольного опыта при 514,5 нм.

**Методика 5. Экстракционно-термолинзовое определение кобальта.** После предварительной очистки (методики 3 или 4) в делительную воронку на 50 мл помещают 5 мл реагента и аликвоту (0,1–1 мл) исследуемого раствора кобальта. Раствор тщательно перемешивают и оставляют на 15–20 мин для протекания реакций окисления и комплексообразования. Экстракцию и промывание органической фазы проводят, как описано в методиках обработки контрольного опыта (методики 3 и 4), с учетом того, какой способ удаления избытка реагента используют. Измеряют термолинзовый сигнал при 514,5 нм. Используют сигнал контрольного опыта, полученный в соответствующих методиках (методики 3 и 4).

**Методика 6. Термолинзовое определение кобальта в водной среде в присутствии НПАВ.** Аликвоту исследуемого раствора кобальта (0,1–1 мл) смешивают с 2–3 каплями 2 М HCl, 5 мл раствора Тритона X-100 (0,16 М) и 5 мл раствора очищенного реагента (методики 3 или 4). Доводят рН раствора до 6,9–7,1 4 мл фосфатного буферного раствора, и разбавляют раствор до 20 мл бидистиллированной деионизованной водой. Раствор тщательно перемешивают и оставляют на 15–20 мин. Измеряют термолинзовый сигнал при 514,5 нм. Контрольный опыт проводят аналогично, но без добавления исследуемого раствора кобальта.

**Методика 7. Определение кобальта в образцах воды.** Подготовку контрольного опыта проводят по методикам 3 или 4. К очищенному раствору реагента (5 мл) добавляют аликвоту (0,1 мл) образца анализируемой воды. Далее поступают, как описано выше (методики 5 или 6). Содержание кобальта находят методом добавок.

**Методика 8. Определение кобальта в кадмии и теллуре.** Металлический кадмий растворяют следующим образом. К навеске (0,05–0,1 г) добавляют 1,5 мл М  $HNO_3$  и нагревают до полного растворения металла. Раствор разбавляют бидистиллированной деионизованной водой до 50 мл. Металлический теллур растворяют следующим образом. К навеске (0,05–0,1 г) добавляют 2,5 мл конц. HCl и 1 каплю 11 М  $HNO_3$  и нагревают до

полного растворения металла. Растворы разбавляют бидистиллированной деионизованной водой до 50 мл. Аликвотную часть анализируемого раствора металла (0,1 мл) добавляют к раствору реагента, очищенного по методикам 3 или 4. Определение кобальта проводят по методике 5. Содержание кобальта находят методом добавок.

### Результаты и их обсуждение

**Выбор сред.** В качестве сред для проведения термооптических измерений в экстракционном варианте выбраны хлороформ и толуол исходя из их термооптических характеристик [1, 2]. Для обоих реагентов из спектров поглощения найдено, что оптимальной длиной волны для термолинзовых измерений является 514,5 нм (табл. 1). В качестве неионогенных ПАВ использовали Brij-35 и Тритон X-100. Влияние обоих соединений на чувствительность термооптических измере-

ний одинаково, однако воспроизводимость термолинзовых измерений выше в случае Тритона X-100. В результате, в дальнейшем все исследования проводили с этим НПАВ. Максимумы поглощения *трис*-(1-нитрозо-2-нафтолата) и *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) не зависят от концентрации Тритона X-100 в диапазоне концентраций 0,01–10% и соответствуют максимумам в хлороформных и толуольных растворах, а молярные коэффициенты поглощения при  $\lambda_{\max}$  и  $\lambda_e$  близки по величине к значениям на этих длинах волн в хлороформных и толуольных растворах (табл. 1). Для *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта полученное значение существенно отличается от величины молярного коэффициента поглощения в водных растворах щелочей,  $4 \cdot 10^3$  л/(моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) [9], что говорит о мицеллярной сольubilизации гидрофобных нитрозо-нафтолатов кобальта в водных растворах Тритона X-100.

Таблица 1  
Характеристики полос поглощения нитрозоафтолатов кобальта (P = 0,95, n = 10)

Реагент	Растворитель	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$ , л/(моль·см)	
			при $\lambda_{\max}$	при $\lambda_e = 514,5$ нм
1-нитрозо-2-нафтол	Хлороформ	435	29000 ± 800	11400 ± 600
	Толуол	433	29500 ± 900	11500 ± 600
	Вода (Тритон X-100. 2,5%)	433	28800 ± 900	11000 ± 600
2-нитрозо-1-нафтол	Хлороформ	531	14800 ± 800	14100 ± 500
	Толуол	535	15000 ± 1000	14000 ± 700
	Вода (Тритон X-100. 2,5%)	533	14900 ± 900	13000 ± 1000

**Выбор концентрации НПАВ.** Изучено влияние Тритона X-100 на растворимость *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта в водной среде, поскольку его собственная растворимость составляет  $3 \cdot 10^{-6}$  М [9, 10]. Зависимость оптической плотности от содержания Тритона X-100 в растворе в диапазоне 0,01–10% показывает, что до концентрации ПАВ 2,5% оптическая плотность равномерно возрастает, а затем ее значение остается постоянным. Данное количество Тритона X-100 обеспечивает растворимость комплекса на уровне  $6,5 \cdot 10^{-5}$  М, что примерно соответствует верхней границе диапазона определяемых содержаний для экстракционно-термолинзового определения (см. ниже, табл. 2).

При концентрации *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта  $6,5 \cdot 10^{-7}$  М (середина диапазона линейности для градуировочной кривой, табл. 2) получена линейная зависимость величины термолинзового сигнала от содержания Тритона X-100 в диапазоне 0,01–10%, что совпадает с ра-

нее полученными данными [16]. Таким образом, выбранная на этапе спектрофотометрических измерений концентрация Тритона X-100 2,5% оказывается оптимальной и для термолинзовой спектрометрии, поскольку в этих условиях Тритон X-100 оказывает значимое влияние на увеличение чувствительности по сравнению с водной средой (в 17,6 раз), а флуктуации сигнала невелики [16]. Увеличение концентрации НПАВ не приводит к существенному выигрышу в чувствительности определения из-за роста сигнала контрольного опыта и снижения воспроизводимости измерений.

**Модельные исследования предварительно синтезированных комплексов кобальта.** Проведена оценка метрологических характеристик предварительно синтезированного *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта, полученных в спектрофотометрическом и термолинзовом вариантах детектирования (табл. 2). Сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов

увеличения чувствительности  $E$  (табл. 2) показывает, что они отличаются незначимо. Пределы обнаружения кобальта в виде синтезированного комплекса составили  $2 \cdot 10^{-11}$  моль/л (1 пг/мл) в хлороформе и  $1 \cdot 10^{-11}$  моль/л (0,5 пг/мл) в толуоле, то есть термолинзовое определение кобальта в  $10^4$  раз чувствительнее спектрофотометрического. Достигнута верхняя граница определяемых содержаний порядка  $n \cdot 10^{-7}$  моль/л (20 нг/мл). Таким образом, общий диапазон определяемых содержаний в ТЛС перекрывает около четырех с

половиной порядков, что на два порядка превышает аналогичную величину для спектрофотометрического варианта. Кроме того, воспроизводимость измерений термолинзового сигнала не уступает спектрофотометрическим измерениям. В целом, метрологические характеристики, достигнутые для предварительно синтезированного *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта, показывают, что термолинзовое определение кобальта в органических растворителях характеризуется высокой чувствительностью.

Таблица 2

Метрологические характеристики определения предварительно синтезированного комплекса кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом в спектрофотометрическом и термолинзовом вариантах детектирования.  $\lambda_g = 514,5$  нм.  $P_g = 500$  мВт ( $P = 0,95$ ;  $n = 15$ )

Метод	Условия измерения	Уравнение градуировочной кривой	$C_{min}$ , моль/л	Диапазон определяемых содержаний, моль/л	$E_{теор}$ (уравнение (4))	$E_{эксп}$
Спектрофотометрия	Хлороформ	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^4 c + (4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ( $r=0,999$ )	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7} - 6,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
	Толуол	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^4 c + (4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ( $r=0,999$ )	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7} - 6,2 \cdot 10^{-5}$	—	—
	Вода + ПАВ	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^4 c + (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,98$ )	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7} - 6,4 \cdot 10^{-5}$	—	—
ТЛС	Хлороформ	$(6,1 \pm 0,2) \cdot 10^7 c + (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$ ( $r=0,995$ )	$2 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11} - 1,7 \cdot 10^{-7}$	4100	$3800 \pm 200$
	Толуол	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^7 c + (9 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,996$ )	$1 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11} - 1,3 \cdot 10^{-7}$	3400	$3400 \pm 100$
	Вода + ПАВ	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^6 c + (6 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,993$ )	$4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9} - 2,8 \cdot 10^{-6}$	264	$250 \pm 20$

Для выбранной концентрации Тритона X-100 2,5% рассчитаны метрологические характеристики определения предварительно синтезированного *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта в водных растворах (табл. 2). Величина спектрофотометрического предела обнаружения ( $2 \cdot 10^{-7}$  М) хорошо согласуется с данными для хлороформных растворов. Спектрофотометрические исследования показали, что Тритон X-100 не участвует в спектрофотометрической реакции и не влияет на условия проведения реакции определения, а только увеличивает растворимость комплекса кобальта. В случае термолинзовых измерений получен градуировочный график с высоким значением коэффициента корреляции, при этом, как и в случае органических растворителей, получено хорошее согласие экспериментальных и теоретических значений фактора увеличения чувствительности  $E$ . Термолинзовый предел обнаружения *трис*-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта в этих условиях ( $4 \cdot 10^{-9}$  М) оказывается почти на два порядка ниже, чем при спектрофотометрических измерениях.

В целом высокая чувствительность термолинзовых измерений в обоих случаях и хорошее согласие теоретически рассчитанных и экспериментальных зависимостей позволили нам перейти

к исследованию собственно реакции кобальта с нитрознафтолами.

**Оптимизация условий проведения фотометрической реакции кобальта с нитрознафтолами.** В экстракционном варианте определены количества реагентов, необходимые для полного связывания металла в комплекс. Определено, что для 1-нитрозо-2-нафтола оптимальное соотношение металл-реагент составляет 1 : 6, а для 2-нитрозо-1-нафтола — 1 : 10. Таким образом, количество реагента, используемое в реакции, можно уменьшить по сравнению с описанными спектрофотометрическими методиками [9–11, 17] более чем на порядок (1-нитрозо-2-нафтол — в 40, 2-нитрозо-1-нафтол — в 30 раз). Оптимальный интервал pH комплексообразования в условиях проведения реакции кобальта с найденными избытками реагентов составляет: для 1-нитрозо-2-нафтола — 5,5–8,0, для 2-нитрозо-1-нафтола — 6,5–8,5. Спектрофотометрическое определение кобальта проводили по методике 2. Метрологические характеристики сведены в табл. 3.

Оптимизация условий проведения реакции в водной среде в присутствии Тритона X-100 также включала подбор диапазона pH, поскольку в литературе упоминаются весьма разноречивые условия образования комплекса в водных средах

[9–11, 17]. Оптимальный диапазон pH для обоих реагентов, 6,5–8,0, практически не отличается от экстракционно-спектрофотометрического определения кобальта. Оптимальное соотношение металл–реагент составляет 1 : 30. Метрологические характеристики определения кобальта (2,5% Тритона X-100; pH 6,9–7,0; 30-кратный избыток реагента) представлены в табл.3. Таким

образом, чувствительность определения кобальта в водных растворах при помощи 2-нитрозо-1-нафтола в присутствии Тритона X-100 оказывается не ниже, чем в случае экстракционно-спектрофотометрического определения кобальта (табл.3) и в три раза ниже, чем в методике определения кобальта в водном растворе в присутствии гидроксида натрия [9].

Таблица 3

Метрологические характеристики определения кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом и 2-нитрозо-1-нафтолом в спектрофотометрическом и термолинзовом вариантах детектирования.  $\lambda_s = 514,5$  нм.  $P_s = 500$  мВт ( $P = 0,95$ ;  $n = 15$ )

Метод	Условия измерения	Реагент	Уравнение градуировочной кривой	$C_{min}$ , моль/л	Диапазон определяемых содержаний, моль/л	$E_{эксп}$	$C_{min}$ (сф) $C_{min}$ (тлс)
Спектрофотометрия	Хлороформ	1-нитрозо-2-нафтол	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^4 c + (4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ( $r=0,999$ )	$3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7} - 6,1 \cdot 10^{-5}$	—	—
		2-нитрозо-1-нафтол	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4 c + (5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ( $r=0,999$ )	$2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7} - 6,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
	Толуол	1-нитрозо-2-нафтол	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^4 c + (5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ( $r=0,999$ )	$2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7} - 6,3 \cdot 10^{-5}$	—	—
		2-нитрозо-1-нафтол	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^4 c + (5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ ( $r=0,999$ )	$3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7} - 6,2 \cdot 10^{-5}$	—	—
	Вода + ПАВ	1-нитрозо-2-нафтол	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^4 c + (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,985$ )	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7} - 6,4 \cdot 10^{-5}$	—	—
		2-нитрозо-1-нафтол	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^4 c + (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,979$ )	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7} - 6,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
ТЛС	Хлороформ	1-нитрозо-2-нафтол	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^7 c + (8 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,975$ )	$1 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$4000 \pm 200$	3000
		2-нитрозо-1-нафтол	$(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^7 c + (9 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,977$ )	$8 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-10} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$4000 \pm 200$	2500
	Толуол	1-нитрозо-2-нафтол	$(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^7 c + (5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,968$ )	$1 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-10} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$3900 \pm 200$	2000
		2-нитрозо-1-нафтол	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^7 c + (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ ( $r=0,975$ )	$9 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-10} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$3600 \pm 100$	3300
	Вода + ПАВ	1-нитрозо-2-нафтол	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^6 c + (8,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$ ( $r=0,965$ )	$8 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-8} - 2,0 \cdot 10^{-7}$	$230 \pm 10$	75
		2-нитрозо-1-нафтол	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^6 c + (9,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$ ( $r=0,960$ )	$5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-7}$	$270 \pm 20$	100

**Экстракционно-термолинзовое определение кобальта нитрознафтолами.** Найдено, что оптимальный диапазон pH и избыток реагента не изменяются даже при существенном снижении концентраций реагентов ( $c$   $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-10}$  моль/л) вследствие высокой константы устойчивости ( $\lg b_3 = 46,9$ ) [11] и инертности образующегося комплекса и малой константы кислотной диссоциации реагента [18]. Основные проблемы адаптации большинства спектрофотометрических методик к термолинзовым измерениям связаны с необходимостью уменьшения значения контрольного опыта, поскольку основной вклад в его величину при определении кобальта по данной реакции вносят поглощения нитрознафтолатов сопутствующих металлов и избытка реагента [11, 19]. Вследствие этого количество реагента минимизировано (без потери в чувствительности), и разработаны методики удаления избытка реагента и нитрознафтолатов сопутствующих металлов из экстракта.

Оценены величины сигналов всех используемых

реактивов, кроме нитрознафтолатов, в результате чего установлено, что вклад каждого из применяемых компонентов незначимо отличается от сигнала используемого растворителя (табл.4). Основной вклад в величину контрольного опыта вносят поглощения избытка реагента и нитрознафтолатов металлов, которыми реагент загрязняется на стадии между предварительной очисткой (методика 1) и использованием в реакции. Вследствие этого, окончательную очистку реагента экстракцией проводили непосредственно перед проведением реакции.

Наиболее очевидный вариант удаления избытка реагента из экстракта, предложенный в спектрофотометрических методиках [9–11, 17], заключается в реэкстракции реагента гидроксидом натрия. Однако при использовании хлороформа полное разделение фаз не достигается вследствие образования микроэмульсий. Это искажает термолинзовый сигнал и приводит к значительным его флуктуациям. В результате требуется достаточно длительное (как минимум 40 мин)

отстаивание перед отделением органического экстракта для последующего детектирования, что увеличивает время анализа. Применение толуола в качестве экстрагента упрощает технику эксперимента, так как в этом случае фазы быст-

рее расслаиваются (около 10 мин), а воспроизводимость измерений оказывается намного выше. Удаление реагента из экстракта щелочной экстракцией проводили по методике 3.

Таблица 4

Статистический расчет значимости вклада использованных реактивов в величину фонового сигнала при термолинзовом определении кобальта нитрозо-нафтолами.  $\lambda_0 = 514,5$  нм.  $P_0 = 890$  мВт ( $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Система	Термолинзовый сигнал	Стандартное отклонение	Критерий Фишера $F_{\text{эксн}}(4;4)$	Критерий Кокрена $G_{\text{эксн}}(7;4)$
Хлороформ (фон)	0,015	0,009	—	
Хлороформ (вода)	0,011	0,016	3,16	
Хлороформ (NaOH)	0,012	0,017	3,57	
Хлороформ (HCl)	0,013	0,019	4,46	0,2396
Хлороформ (буф. раствор)	0,016	0,022	5,98	
Хлороформ (кобальт)	0,018	0,022	5,98	
Хлороформ (вода + NaOH + HCl + Co + буф. раствор)	0,018	0,021	5,44	
Толуол (фон)	0,008	0,001	—	
Толуол (вода)	0,009	0,0025	6,25	
Толуол (NaOH)	0,009	0,0016	2,56	
Толуол (HCl)	0,008	0,0016	2,56	0,2502
Толуол (буф. раствор)	0,010	0,0020	4,00	
Толуол (кобальт)	0,011	0,0022	4,84	
Толуол (вода + NaOH + HCl + Co + буф. раствор)	0,010	0,0021	4,41	

Примечание. Табличное значение критерия Фишера  $F_{\text{табл}}(4; 4) = 6,4$ . По критерию Кокрена:  $G_{\text{табл}}(7; 4) = 0,4307$ . Поскольку для обоих случаев  $G_{\text{эксн}} < G_{\text{табл}}$ , то приведенные результаты можно рассматривать как генеральную совокупность.

Другой вариант отделения реагента основан на его адсорбции на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку нитрозо-нафтолы имеют свободные гидроксильные группы, то реагент за счет образования водородных связей с поверхностью сорбента должен удерживаться сильнее комплекса с кобальтом. Тестирование с помощью тонкослойной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показало, что при использовании в качестве растворителя толуола данный вариант неприменим, так как реагент и комплекс адсорби-

руются примерно одинаково. Однако в случае хлороформа оба реагента адсорбируются полностью, а адсорбция комплексов кобальта незначима. Это позволило использовать вариант статической адсорбции для удаления избытка реагента из хлороформного экстракта (методика 4).

Поскольку оба варианта отделения избытка реагента незначимо изменяют сигнал контрольного опыта (табл. 5), они могут быть рекомендованы для использования в ТЛС.

Таблица 5

Величина сигнала контрольного опыта для различных вариантов удаления избытка реагента из экстракта при термолинзовом определении кобальта нитрозо-нафтолами.  $\lambda_0 = 514,5$  нм.  $P_0 = 700$  мВт ( $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Среда	Метод и реагент	Сигнал	
Хлороформ	Резэкстракция, NaOH	$0,09 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
Толуол	Резэкстракция, NaOH	$0,050 \pm 0,005$	$0,040 \pm 0,005$
Хлороформ	Адсорбция на $\text{Al}_2\text{O}_3$	$0,09 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$

Растворитель и метод отделения реагента выбирают исходя из конкретных задач и условий термолинзового эксперимента. Результаты опре-

деления кобальта обоими реагентами в оптимальных условиях проведения реакции (методика 5) приведены в табл.3. Как видно, для толуола



и хлороформа в реэкстракционном варианте получены результаты одного порядка, так как оба растворителя имеют близкие значения факторов увеличения чувствительности (табл.2). Из табл.2 и 3 видно, что по сравнению с модельными условиями проведения реакций кобальта с нитрозоафталями практически вызывают лишь незначительное увеличение предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний. Кроме того, сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов увеличения чувствительности  $E$  показывает их незначимое отличие.

**Термолинзовое определение кобальта в водной среде в присутствии НПАВ.** Условия для спектрофотометрического определения кобальта в водной среде перенесли на проведение методики термолинзового определения кобальта в присутствии 2,5% Тритона X-100 (методика 6). Видно, что применение НПАВ при термолинзовом определении кобальта позволяет добиться снижения предела обнаружения в 75–100 раз (табл.3). Это является очень хорошим результатом для термолинзовых измерений в водной среде. Однако снижение предела обнаружения ниже ожидаемого значения фактора увеличения чувствительности  $E$ . На наш взгляд, это вызвано тем, что термолинзовый предел обнаружения определяется значительными флуктуациями контрольного опыта, возрастающими в НПАВ-содержащей среде. Эти данные позволяют нам считать, что проблема исследования сигнала и флуктуаций контрольного опыта в случае применения НПАВ в термолинзовой спектрометрии является первоочередной. Дополнительное изучение этой системы может позволить еще большее снижение пределов обнаружения.

С другой стороны, уже сейчас можно сказать, что описанный термолинзовый вариант определения кобальта в водной среде крайне прост и нетрудоемок с точки зрения пробоподготовки по сравнению с экстракционными методиками. Кроме того, он не требует предварительного концентрирования, а время анализа сокращается (примерно вдвое по сравнению с экстракционно-термолинзовым определением кобальта в толуоле и вчетверо по сравнению с хлороформом). Можно предположить, что данный метод найдет применение в проточных методах анализа или при анализе биологических объектов, где сокращение этапа пробоподготовки крайне необходимо.

**Определение кобальта в реальных объектах.** Разработанные методики использованы для определения кобальта в образцах воды, прошед-

шей последовательные стадии очистки с целью получения воды высокой чистоты, применяемой в полупроводниковой промышленности (НПО "Научный центр", г.Зеленоград), а также в высокочистых металлических кадмии и теллуре (образцы предоставлены ПО "Орион", г. Москва). Аналитические сигналы образцов существенно больше соответствующих сигналов контрольного опыта (табл.6), что дает возможность проводить определение кобальта методом добавок.

Таблица 6

Величины термолинзовых сигналов образцов высокочистой воды, кадмия ( $C = 1$  мг/мл) и теллура ( $C = 1$  мг/мл) и величины термолинзовых сигналов контрольного опыта при определении кобальта.  
 $\lambda_s = 514,5$  нм.  $P_s = 890$  мВт ( $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Образец	Сигнал контрольного опыта	Сигнал образца (аликвотная часть 0,1 мл)
Вода	0,03	0,72
Кадмий	0,029	0,87
Теллур	0,085	1,25

Использованы образцы воды, прошедшие различные стадии очистки (сохранена нумерация стадий, использующаяся на производстве): IV, после дегазатора; V, после фильтра смешанного действия первой ступени; VI, после фильтра смешанного действия второй ступени (вода высокой чистоты). Образцы воды поступали с предприятия во фторопластовых емкостях. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовым атомизатором (табл.7).

На основании имеющихся данных [9, 10, 19] термолинзовое определение кобальта в кадмии и теллуре проводили без предварительного отделения основы. Сравнение коэффициентов градуировочных кривых, полученных для водных растворов кобальта в чистых растворах и на фоне кадмия и теллура, показало, что коэффициенты чувствительности отличаются незначимо. Найдено кобальта ( $P=0,95$ ;  $n=5$ ): в кадмии  $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \%$  мас; в теллуре  $(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \%$  мас.

Сравнение двух рассмотренных подходов еще раз показало, что экстракционно-термолинзовые методики благодаря своей высокой чувствительности могут быть применены для определения кобальта в высокочистых объектах с хорошей точностью и без предварительного концентрирования, где использование других методов, в том числе и термолинзового определения кобальта в водной среде в присутствии НПАВ, требует предварительного концентрирования. Однако термо-



линзовый метод с использованием НПАВ оказывается весьма удобным в случаях, когда не требуется сверхвысокая чувствительность. Результаты определения кобальта в образцах воды после дегазатора (стадия IV) и после фильтра смешанного

действия первой ступени (стадия V) показывают, что правильность и воспроизводимость обоих термолинзовых методов отличаются незначимо, но определение кобальта в водной среде в присутствии НПАВ менее трудоемко и более экспрессно.

Таблица 7

Термолинзовое определение кобальта 2-нитрозо-1-нафтолом в образцах воды. Объем пробы 0,1 мл.  
 $\lambda_0 = 514,5$  нм.  $P_0 = 890$  мВт ( $P = 0,95$ ;  $n = 5$ )

Образец воды	Введено Co, нг	Найдено Co, нг, экстракционный метод	Найдено Co, нг, НПАВ	Содержание Co, пг/мл		
				ТЛС, экстр.	ТЛС, НПАВ	ААС
VI	0	$4,0 \pm 0,2$	—	$40 \pm 3$	—	$44 \pm 5$
	2	$5,9 \pm 0,2$	—			
	5	$9,1 \pm 0,2$	—			
	9	$13,2 \pm 0,2$	—			
V	0	$24,2 \pm 0,7$	$25,3 \pm 0,6$	$251 \pm 7$	$260 \pm 10$	$250 \pm 10$
	9	$34,0 \pm 0,5$	$33,0 \pm 0,5$			
	17	$42,3 \pm 0,6$	$44,7 \pm 0,6$			
	31	$56,0 \pm 0,5$	$56,9 \pm 0,7$			
IV	0	$210 \pm 20$	$220 \pm 20$	$2300 \pm 200$	$2400 \pm 100$	$2500 \pm 200$
	100	$330 \pm 10$	$330 \pm 20$			
	200	$450 \pm 10$	$460 \pm 10$			
	300	$530 \pm 10$	$540 \pm 20$			

Проведенные исследования реакции кобальта с нитрозо-нафтолами показали перспективность экстракционно-термолинзовых методик для высокочувствительного определения следов. Однако они также показали следующее: основная проблема таких методик заключается в необходимости обеспечения низкого сигнала контрольного опыта, что может быть достигнуто только достаточно трудоемким, сложным и длительным процессом пробоподготовки. С другой стороны, на основании рассчитанных значений фактора термооптической чувствительности термолинзового метода и метрологических характеристик разработанных методик доказана возможность использования водных растворов Тритон X-100 в качестве модификатора среды для повышения чувствительности термолинзовой спект-

рометрии и упрощения существующих термолинзовых методик. Однако в полном соответствии с термооптическими характеристиками рассмотренных сред в этом случае не удастся добиться чувствительности, сопоставимой с экстракционно-термолинзовыми методиками. Достоинствами данного метода являются простота и экспрессность. В целом, с точки зрения практического использования, оба разработанных метода скорее дополняют друг друга и показывают разнообразие подходов, которые могут быть использованы в термолинзовой спектроскопии.

*Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-03-32827а и № 01-03-33149а).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гришко В.И.. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия / В.И.Гришко, В.П.Гришко, И.Г.Юделевич. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 1992. 322 с.
2. Bialkowski S.E. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. New York: Wiley, 1996. 584 p.
3. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д.Клайджера. М.: Мир, 1986. 519 с.
4. Snook R.D. Thermal Lens Spectrometry. A Review / R.D.Snook, R.D.Lowe // Analyst. 1995. V.120. P.2051–2068.
5. Tran C.D. Micellar induced simultaneous enhancement of fluorescence and thermal lensing / C.D.Tran, T.A.Van Fleet // Anal. Chem. 1988. V.60. P.2478–2482.
6. Tran C.D. Simultaneous enhancement of fluorescence and thermal lensing by reversed micelle // Anal. Chem. 1988. V.60. P.182–185.
7. Proskurnin M.A. Thermal Lens Determination of Vanadi-

- um(V) and its Activators by Oxidation of Aniline by Bromate Ions / M.A.Proskurnin, N.V.Osipova, V.V.Kuznetsova, E.K.Ivanova, A.G.Abroskin // *Analyst*. 1996. V.121, №4. P.419–423.
8. Georges J. Study of europium-sensitized fluorescence of tetracycline in a micellar solution of Triton X-100 by fluorescence and thermal lens spectrometry / J.Georges, S.Ghazarian // *Anal. chim. acta*. 1993. V.276, №2. P.401–409.
9. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. С.137.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С.162.
11. Пешкова В.М. Оксисмы / В.М.Пешкова, В.М.Савостина, Е.К.Иванова. М.: Наука, 1977. 235 с.
12. Проскурнин М.А. Оптимизация параметров оптической схемы в двухлазерной термолинзовой спектроскопии / М.А.Проскурнин, А.Г.Аброскин // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т.54, №5. С.460–468.
13. Кузнецова В.В. Особенности термолинзовых кинетических измерений и их использование для аналитических целей / В.В.Кузнецова, М.А.Проскурнин, Д.С.Руделев, А.П.Смирнова, С.Н.Бендрышева // *Аналитика и контроль*. 2002. Т.6, №1. С.37–45.
14. Препаративная органическая химия. Л.: Химия, 1964. 245 с.
15. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по весовому анализу. М.: МГУ, 1959. С.154.
16. Proskurnin M.A. The Use of Triton X-100 in Thermal Lensing of Aqueous Solutions / M.A.Proskurnin, V.B.Ivleva, N.Yu.Ragozina, E.K.Ivanova // *Anal. Sci.*, 2000, V.16, №4, P.397–401.
17. Сендел Е.Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964. С.598–612.
18. IUPAC — Stability Constants Database / Royal Society of Chemistry. SCQuery, Version 1.38, 1994.
19. Филичкина В.А. Определение ультрамалых количеств кобальта с помощью лазерной термолинзовой спектроскопии / В.А.Филичкина, А.Г.Аброскин, Ю.А.Барбалат, Т.В.Беляева, М.А.Проскурнин, В.М.Савостина // *Журн. аналит. химии*. 1992. Т.47, №3. С.503–506.

\* \* \* \* \*

#### **THERMO LENS DETERMINATION OF COBALT WITH NITROSONAPHTHOLS**

M.A.Proskurnin, A.P.Smirnova, V.A.Filichkina, V.B.Ivleva

*Procedures for thermal-lens determination of cobalt using nitroso-naphthols are proposed. The procedures developed for reagent purification and the statistical control of the value and fluctuations of the blank provided the limits of detection in extraction variant of the selected conditions of  $1 \cdot 10^{-10}$  mol/L (20 pg/mL) and  $6 \cdot 10^{-11}$  mol/L (4 pg/mL) for 1-nitroso-2-naphthol and 2-nitroso-1-naphthol, respectively. Thermal-lens limit of detection of cobalt with 2-nitroso-1-naphthol in aqueous solutions in the presence of Triton X-100 is  $5 \cdot 10^{-9}$  mol/L (300 pg/mL). The procedures were used for determining cobalt in high-purity water, cadmium, and tellurium.*